

ATENT COOPERATION TRF β

To:

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

GYPSER, Andreas et al

Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark

Office Box PCT

Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office		
Applicant's or agent's file reference		
0050/049419		
Priority date (day/month/year)		
02 October 1998 (02.10.98)		

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	19 April 2000 (19.04.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

C. Villet

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

. ATENT COOPERATION TRE. . Y

	From the INTERNATIONAL BUREAU					
PCT	То:					
NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422) Date of mailing (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00)	D-67	F AKTIENGES 056 Ludwigs EMAGNE		FΤ		
Applicant's or agent's file reference						
0050/049419		IMPORTA	ANT NOTIF	-ICATION		
International application No. PCT/EP99/07125		nal filing date (d eptember 19		·		
The following indications appeared on record concerning: X the applicant X the inventor	the ager	nt	the commo	n representative		
Name and Address		State of Nation	nality	State of Residence DE		
SAUTER, Hubert Korbangel 21 D-68305 Mannheim Germany		Telephone No		DE		
		Facsimile No.				
		Teleprinter No	J.			
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the person the name X the add	7	一		oncerning:		
	11622	the nationa State of Nation		State of Residence		
Name and Address SAUTER, Hubert		DE	ianty	DE		
Neckarpromenade 20 D-68167 Mannheim Germany		Telephone No.				
Community		Facsimile No.				
		Teleprinter No	1.			
3. Further observations, if necessary:						
4. A copy of this notification has been sent to:						
X the receiving Office	[the designa	ited Offices c	oncerned		
the International Searching Authority		X the elected	Offices conc	erned		
X the International Preliminary Examining Authority	L	other:				
The International Bureau of WIPO	Authorized	officer				
34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland		G. E	3ähr			
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone	No.: (41-22) 338.	.83.38			

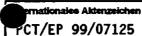
PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regein 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internations Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, s zutreffend, nachstehender Punkt 5		Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit					
0050/049419 Internationales Aktenzeichen	Internationales Anneldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)					
IIIUM I SEUCI IELES AND IELEM IOI	(Tag/Monat/Jahr)						
PCT/EP 99/07125	24/09/1999	02/10/1998					
Anmelder	<u> </u>						
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et	al.						
Dieser Internationale Rechembenbericht wirm	le von der internationalen Recherchenbehörde	erstellt und wird dem Anmelder gemäß					
Artikel 18 übermittelt. Eine Kople wird dem in							
•							
Dieser Internationale Recherchenbericht umfa							
X Darüber hinaus liegt ihm jev	vells eine Kopie der in diesem Bericht genannte	n Unterlagen zum Stand der Technik bel.					
4 Outside so des Beriebbe							
1. Grundlage des Berichts	mationale Recherche auf der Grundlage der Int	ometionelen Anmeldima in der Sorache					
durchgeführt worden, in der sie eing	pereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nicht	a anderes angegeben ist.					
Die Internationale Recherch	e ist auf der Grundlage einer bei der Behörde e	ingereichten Übersetzung der internationalen					
Anmeidung (Regel 23.1 b)) b. Hinsichtlich der in der internationale	aurcngerunn worden. n Anmeldung offenbarten Nuclectid- und/ode	r Aminoešumescu enz let die internationale					
Recherche auf der Grundlage des S	Sequenzprotokolis durchgeführt worden, das	Minipondiopodesia or no monarcimo					
In der Internationalen Anme	idung in Schrifticher Form enthalten ist.						
zusammen mit der Internation	onalen Anmeldung in computerlesbarer Form ei	ngereicht worden ist.					
, , ,	h in schriftlicher Form eingereicht worden ist.						
	h in computerlesbarer Form eingereicht worden						
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung	hträglich eingereichte schriftliche Sequenzproto im Anmeidezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgek	koll nicht über den Offenbarungsgehalt der egt.					
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	emputerleebarer Form erfaßten Informationen de	em schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,					
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht recherchierbar erwissen (s	siehe Feld I).					
3. Mangeinde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).						
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	idung						
wird der vom Anmelder eing	pereichte Wortlaut genehmigt.						
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:						
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung							
l –							
wurde der Wortlaut nach Re	egel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassi						
Anmelder kann der Behörde Recherchenberichts eine St	e innerhalb eines Monats nach dem Datum der . tellungnahme vorlegen.	Absendung dieses internationalen					
	ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlicher	:: Abb. Nr					
wie vom Anmeider vorgesch		keine der Abb.					
	ine Abblidung vorgeschlagen hat.						
	findung besser kennzelchnet.						

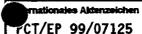
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D231/08 C07D401/06 C07D409/04 C07D405/04 C07D401/04 A01N43/56 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCKIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO7D A01N Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowelt diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anepruch Nr. Kategorie* 3 X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18. November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate diamionic ligands" XP002133643 Zusammenfassung; Abbildungen 166,167 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24 Siehe Anhang Patentfamilie Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X entnehmen T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eusgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem begrappuchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied dereelben Patentfamilie Ist Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherchs 21. März 2000 07/04/2000 Name und Postanechrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bedlensteter Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijewlik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo ni, Paisdor, B

Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



		1	
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorle°	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .betadiketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 Zusammenfassung; Abbildungen 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061,		3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. März 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)Delta.21,3,4-thiadiazoline		3
u.	XP002133645 Zusammenfassung; Abbildung 214 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452,		
X	D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dithydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, Nr. 8, 1986, Seiten 1499-1505, XP002133641 LETCHWORTH GB Seite 1502, Spalte 1; Abbildung 5; Beispiel 17 Seite 1504, Spalte 2		3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16. Januar 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetones and aroylacetaldehydes" XP002133646 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881, ——————————————————————————————————		3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rmationalee Aldenzeichen TCT/EP 99/07125

	TCT/EP	99/0/125				
(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.				
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314,	1,3				
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 66 -Seite 68; Beispiele 1-6 Seite 86	1-3,8-10				
A	YAKIMOVICH, S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642 Seite 418; Beispiele	1,3				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

mation on patent family members

ernational Application No PCT/EP 99/07125

Patent document cited in search report		Publication date	!	Patent family member(a)	Publication date
EP 0556396	A	25-08-1993	JP DE DE AT ES WO	5032662 A 69113277 D 69113277 T 128130 T 2077251 T 9208715 A	09-02-1993 26-10-1995 28-03-1996 15-10-1995 16-11-1995 29-05-1993

We claim:

1. The use of 5-hydroxypyrazolines of the formula I

B-A-N-N-R⁴
HOW R³

I

10 where:

5

15

B is phenyl, naphthyl,
5-membered hetaryl, containing one to four nitrogen atoms
or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen
atom or
6-membered hetaryl containing one to four nitrogen atoms;
where the cyclic groups may carry one to four radicals Ra

 R^{a} is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, amino, carboxyl, 20 aminocarbonyl, alkyl, haloalkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkenyloxy, haloalkenyloxy, alkynyl, haloalkynyl, alkynyloxy, haloalkynyloxy, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkylaminocarbonyl, 25 dialkylaminocarbonyl, alkylcarbonylamino, alkoxycarbonylamino, alkylcarbonyl-N-alkylamino or alkoxycarbonyl-N-alkylamino, where the alkyl groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms and the 30 alkenyl or alkynyl groups mentioned in these radicals contain 2 to 8 carbon atoms; cycloalkyl, cycloalkoxy, cycloalkylthio, cycloalkylamino, cycloalkyl-N-alkylamino, heterocyclyl, heterocyclyloxy, heterocyclylthio, heterocyclylamino or heterocyclyl-N-alkylamino, where the cyclic 35 systems contain 3 to 6 ring members and the alkyl groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms; unsubstituted or Rb-substituted phenyl, phenyloxy, phenylthio, phenylamino, phenyl-N-alkylamino, phenylalkoxy, phenylalkylthio, phenylalkylamino, 40 phenylalkyl-N-alkylamino, hetaryl, hetaryloxy, hetarylthio, hetarylamino, hetaryl-N-alkylamino, hetarylalkoxy, hetarylalkylthio, hetarylalkylamino and hetarylalkyl-N-alkylamino, where the hetaryl radicals contain 5 or 6 ring members and the alkyl 45

groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms, where

 R^b is halogen, cyano, nitro, C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -haloalkyl, C_1-C_4 -alkoxy, C_1-C_4 -haloalkyl, C_1-C_4 -alkylamino, $di-C_1-C_4$ -alkylamino or C_1-C_4 -alkylthio;

and/or one or two of the following radicals

10

15

20

5

- formyl,
- CRⁱⁱⁱ=NOR^{iv} [where Rⁱⁱⁱ is hydrogen, alkyl, cycloalkyl or phenyl and R^{iv} is alkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl or phenylalkyl (where the alkyl groups mentioned contain 1 to 6 carbon atoms and the cycloalkyl groups, alkenyl groups and alkynyl groups mentioned contain 3 to 8 carbon atoms),
- NRV-CO-D-RVI [where RV is hydrogen, hydroxyl, C1-C6-alkyl, C2-C6-alkenyl, C2-C6-alkynyl, C1-C6-alkoxy, C2-C6-alkenyloxy, C2-C6-alkynyloxy, C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkyl, C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkoxy-C1-C6-alkyl, C2-C6-alkenyl, RVI is hydrogen, C1-C6-alkyl, C2-C6-alkenyl, C2-C6-alkynyl, C3-C6-cycloalkyl, C3-C6-cycloalkenyl, phenyl, phenyl-C1-C6-alkyl, hetaryl or hetaryl-C1-C6-alkyl and D is a direct bond, oxygen or nitrogen, where the nitrogen may carry one of the groups mentioned under RVI],

30

35

25

and/or where two adjacent carbon atoms of the cyclic systems may carry a C_3 - C_5 -alkylene, C_3 - C_5 -alkenylene, c_3 - c_5 -alkylene, c_3 -alkylene, c_3 -alkylene, c_3 -alkylene, c_3 -alkylene, c_3 -alkenylene, c_3 -alkylene, c_3 -alkylene, c

- C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy and C₁-C₄-alkylthio;

A is C=0, C=S or SO_2 ;

R¹ is C_2-C_{10} -alkyl, C_1-C_{10} -haloalkyl, C_3-C_{10} -alkenyl, C₃-C₁₀-haloalkenyl, C₃-C₁₀-alkynyl or C₃-C₁₀-haloalkynyl,

15

25

30

 C_3 - C_{10} -cycloalkyl, C_3 - C_{10} -cycloalkenyl, C_3 - C_{10} -cycloalkynyl, or

phenyl or naphthyl,

5 5- or 6-membered heterocyclyl, containing, in addition to carbon ring members, one to three nitrogen atoms and/or one oxygen or sulfur atom or one or two oxygen and/or sulfur atoms or

5-membered hetaryl, containing one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom or

6-membered hetaryl, containing one to four nitrogen

where the cyclic groups may carry one to four radicals R^a ;

R2 is hydrogen;

is hydrogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl,

C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy,

C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-haloalkenyl, C₂-C₄-alkynyl or

C₂-C₄-haloalkynyl, where

R' independently of one another are hydrogen or

independently of one another are hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

or R^2 and R^3 together are a group =0, =S or =N-O-R⁵, where

R⁵ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-haloalkenyl, C₃-C₆-alkynyl

or C_3-C_6 -haloalkynyl;

 R^4 is hydrogen, halogen, nitro, cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, COOR', hetaryl or heterocyclyl;

35 for controlling harmful fungi.

A 5-hydroxypyrazoline of the formula IA as set forth in claim
 1,

in which in case a:

- R³ is nitro, cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, C_2 - C_4 -alkenyl, C_2 - C_4 -haloalkenyl, C_2 - C_4 -haloalkynyl;
- or R² and R³ together are a group

=0, =S or $=N-O-R^5$,

R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, 10 C₁-C₄-haloalkyl or heterocyclyl;

and B, R^1 and R^2 are each as defined in claim 1, or

in case b:

15

- B is naphthyl, heterocyclyl, hetaryl or substituted phenyl, where the cyclic groups can be substituted by Ra, and
- R3 is hydrogen,

20

- R^4 is hydrogen, halogen, nitro, cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl or heterocyclyl;
- where R⁴ is not methyl if R¹ is methyl, tert-butyl or phenyl and the group B is phenyl which is substituted by 3-bromo, 4-halo, 4-methyl, 4-methoxy, 4-nitro, 4-dimethylamino or 4-fluoro-3-methyl, and
- where R^4 is not methyl or tert-butyl) if R^1 is CF_3 , C_3F_7 , C_6F_{13} or C_8F_{17} , R^2 and R^3 are hydrogen and the group B is phenyl which is unsubstituted or substituted by 4-bromo, 4-methyl, 4-methoxy or 4-nitro, and
- where R^4 is not thienyl if R^1 is phenyl which is unsubstituted or substituted by 4-chloro, 4-methyl or 4-methoxy, R^2 and R^3 are hydrogen and B is chlorophenyl, and

where R^4 is not ethyl if both the group B and R^1 are 4-fluorophenyl, or

40

in case c:

- B is unsubstituted phenyl,
- 45 R1 is phenyl or naphthyl, heterocyclyl or hetaryl, where the cyclic groups can be substituted by Ra,

 C_3-C_{10} -cycloalkyl, C_3-C_{10} -cycloalkenyl, C_3-C_{10} -cycloalkynyl,

n-propyl, C_4-C_{10} -alkyl, $CHCl_2$, CH_2Cl , CCl_3 , CHF_2 , CF_2H , CF_2Cl , $CFCl_2$, C_2-C_{10} -haloalkyl, C_3-C_{10} -alkenyl, C_3-C_{10} -haloalkenyl, C_3-C_{10} -haloalkynyl;

R2 is hydrogen;

- 10 R³ is hydrogen, nitro, cyano, amino, methylamino, dimethylamino, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, C₂-C₄-alkenyl, C₂-C₄-haloalkenyl, C₂-C₄-alkynyl or C₂-C₄-haloalkynyl,
- or R² and R³ together are a group

=0, =S or = $N-O-R^5$, and

R⁴ is hydrogen, halogen, nitro, cyano, N(R')₂, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl or heterocyclyl;

where R^1 is not tert-butyl if R^4 is CF_2H and R^4 is not methyl if R^1 is phenyl.

25 3. A 5-hydroxypyrazoline of the formula IB as set forth in claim 1,

30

35 .

45

in which

A' is C=S or SO_2 ,

A 15 C-5 O1 502

- excluding compounds in which A' is C=S, R¹ and R⁴ are methyl, R² is hydrogen and R³ is hydrogen, isopropyl or isobutyl and B is phenyl or 4-methoxyphenyl.
- 40 4. A process for preparing compounds of the formula IA as claimed in claim 2, which comprises reacting a hydrazine of the formula II,

in which B is as defined in claim 2,

with a diketone of the formula III,

$$R^{1} \xrightarrow{R^{2} \downarrow^{1} \downarrow_{R^{3}}} R^{4}$$

in which the substituents are each as defined in claim 2.

- 10 5. A process for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3, in which A' is C=S, which comprises reacting compounds of the formula I as set forth in claim 1, in which A is C=O, with Lawesson's reagent.
- 15 6. A process for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3, in which A' is SO₂, which comprises reacting sulfohydrazines of the formula IV,

in which B is as defined in claim 1 with diketones of the formula III,

in which the substituents are each as defined in claim 1.

- 30 7. The use of compounds of the formula I as set forth in claim 1, in which A is C=O, as intermediates for preparing compounds of the formula IB as claimed in claim 3 in which A' is C=S.
- 35 8. A composition which is suitable for controlling harmful fungi, comprising a solid or liquid carrier and a compound of the formula I as set forth in claim 1.
- 9. The use of the compounds I as set forth in claim 1 for preparing a composition which is suitable for controlling harmful fungi.
- 10. A method for controlling harmful fungi, which comprises treating the fungi or the materials, plants, the soil or the seeds to be protected against fungal attack with an effective

amount of a compound of the formula I as set forth in claim $\boldsymbol{1}$.

00 -; TECH CENTER 1600/2900

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

Translation. INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049419 FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of Interm Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA)						
International application No.	International filing date (day/	-	Priority date (day/month/year)			
PCT/EP99/07125	24 September 1999 (2	24.09.99)	02 October 1998 (02.10.98)			
International Patent Classification (IPC) or n C07D 231/08, 401/06, 409/04, 4	national classification and IPC 105/04, 401/04, A01N 43/56					
Applicant	BASF AKTIENGESEL	LSCHAFT				
This international preliminary exa Authority and is transmitted to the a	amination report has been pre applicant according to Article 30	pared by this	International Preliminary Examining			
2. This REPORT consists of a total of	8 sheets, includ	ing this cover s	heet.			
been amended and are the b	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).					
These annexes consist of a	total of sheets.					
3. This report contains indications rela	ating to the following items:					
1 Basis of the report	t					
II Priority						
III Non-establishmen	nt of opinion with regard to nove	elty, inventive s	step and industrial applicability			
IV Lack of unity of it	nvention					
V Reasoned stateme citations and expla	nt under Article 35(2) with regar anations supporting such statem	ard to novelty, i ent	inventive step or industrial applicability;			
VI Certain document	s cited					
VII Certain defects in	the international application		-			
VIII Certain observations on the international application						
Date of submission of the demand	Date	of completion of	of this report			
19 April 2000 (19.04	4.00)	22 De	ecember 2000 (22.12.2000)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Autho	rized officer				

Telephone No.

Facsimile No.

International application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP99/07125

I. Basis of the report								
1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):								
\boxtimes	the international	application as orig	inally filed.					
	the description,	pagesl	1-35	, as originally filed,				
دع د		pages		, filed with the demand,				
		pages		, filed with the letter of	,			
		pages		, filed with the letter of				
	the claims,	Nos		, as originally filed,				
كا		Nos		, as amended under Articl	le 19,			
				, filed with the demand,				
		Nos	1-10	, filed with the letter of	16 October 2000 (16.10.2000),			
		Nos.		, filed with the letter of	•			
	the drawings,	sheets/fig		, as originally filed,				
	_	sheets/fig		, filed with the demand,				
		sheets/fig		, filed with the letter of	,			
		sheets/fig		, filed with the letter of	<u> </u>			
2. The amen	dments have result	ed in the cancellati	ion of:					
	the description,	pages						
	the claims,	Nos						
	the drawings,	sheets/fig						
<u> </u>								
3. Th	is report has been e go beyond the discl	stablished as if (so osure as filed, as ir	me of) the ame	endments had not been ma Supplemental Box (Rule	de, since they have been considered 70.2(c)).			
		•						
4. Additiona	al observations, if n	ecessary:						
İ				-	_			
ļ								

International application No.

PCT/EP99/07125

ertain documents cited			
rtain published documents (Rule 70.10)		
Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
in distance (Pula	70.0)		
on-written disclosures (Rule Kind of non-written d		n-written disclosure r	Date of written disclosure referring to non-written disclosure
King of non-written a		/month/year)	(day/month/year)
		e _{pe} se de ce e Ce e	
			_
		•	

International application No. PCT/EP 99/07125

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

0			
Statement		1 5 10	YES
Novelty (N)	Claims	1, 5-10	
	Claims	2-4	NO NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 6, 8-10	YES
	Claims	2-5, 7	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 103, No. 20, 18 November 1985 (1985-11-18), Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E., ET AL.: "Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands', XP002133643 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24;
- D2 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 117, No. 24, 14 December 1992 (1992-12-14), Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557), TOSHEV, M.T., ET AL.: "Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel (II) complexes", XP002133644 & ZH. NEORG. KHIM., Vol. 37, No. 5, 1992, pages 1052-1061;
- D3 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 96, No. 11, 15 March 1982
 (1982-03-15) Columbus, Ohio, USA; abstract no.
 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring
 tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5(2-oxoalkyl)-.delta.21,3,4-thiadiazoline",
 XP002133645 & ZH. ORG. KHIM., Vol. 17, No. 11, 1981,
 pp. 2451-2452;

- D4 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 100, No. 3, 16 January 1984 (1984-0116), Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetones and aroylacetaldehydes", XP002133646 & ZH. ORG. KHIM., Vol. 19, No. 9, 1983, pages 1875-1881;
- D5 = CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones", XP002133647 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314;
- D7 = EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25 August 1993 (1993-08-25);
- D8 = YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642.

Novelty

The compounds of Formula IV disclosed in D5 fall under the present Claim 3 ($A^1 = C = S$; B = Ph; $R^1 = p-R^a-Ph$, Ph; $R^a = CH_3$, Br, NO_2 ; $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$). Apparently, the newly introduced disclaimer at the end of the claim was incorrectly worded (also see Box VIII).

The newly introduced disclaimer under Claim 2 (Case b) also appears to have been incorrectly worded (see also Box VIII), and thus the following compounds from D8 still fall under Claim 2 (Case b): (XVI), (XVII), (XIX), (XX) (B = p-R^a-Ph; R^a = CH₃O, CH₃, Br, NO₂,; NO₂; R¹ = tert.-butyl; R² = R³ = H; R⁴ = CF₃) and compound (XVIII) under Claim 2 (Case

c) $(B = Ph; R^1 = tert.-butyl; R^2 = R^3 = H; R^4 = CF_3)$.

The process described in Claim 4 is also known from D8.

As a result, Claims 2-4 are not novel according to PCT Article 33(2).

D7 describes a use according to Claim 1 for a different group of substances. The present compounds differ from those disclosed in D7 in the groups R^1 , R^2 , and R^3 and in the hydroxy group.

The present compounds according to Claim 3 differ from those described in D1-D4 by the group \mathbb{R}^1 .

The process and use described in Claims 5-7 are not disclosed in D5 and D8.

The use as a fungicide according to Claims 1 and 8-10 is not disclosed by D1-D5 or by D8.

Inventive Step

The problem addressed by the invention was the making available of new fungicidal active agents.

D7 can be considered to be the closest prior art.

D7 similarly describes compounds with a fungicidal effect. The active agents disclosed in D7 differ however in several structural features from the present group of substances. As a result, it was not obvious to a person skilled in the art that the present compounds would similarly have fungicidal properties.

The data presented in the description concerning the

International application No. PCT/EP 99/07125

effectiveness show that the compounds according to the invention retain their fungicidal effect within a wide range of the substituents. Thus, it seems plausible that essentially all the claimed compounds solve the problem addressed by the invention.

However, because the subject matter of Claims 2-4 is not novel, Claims 2-4 and 5-7 are not inventive under PCT Article 33(3).

International application No. PCT/EP 99/07125

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

Reference is made to the following category P document:

D6 = EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD), 25 August 1993 (1993-08-25).

The documents concerning the priority date of the present application were not reviewed at the time this report was written. The above-mentioned P-document could be relevant for a later determination under the EPC.

International application No. PCT/EP 99/07125

VII	Certain	defects i	n the	international:	application
V 11.	C.ertain i	merects i	II LIIC	mitti nanvia	appiicativii

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description does not cite the above-mentioned prior art (PCT Rule 5.1(a)(ii)).

The description has not been brought into line with the amended claims (PCT Article 6).

International application No. PCT/EP 99/07125

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 2 (Case b) contains a contradiction because the disclaimer (Claim 2 (Case b), line 36, page 39) provides for the possibility of an unsubstituted phenyl in the place of the substituent B, whereas this possibility is excluded by the preceding definition of this group (Claim 2 (Case b), line 20, page 39) (PCT Article 6).

A further contradiction is found in the same claim (Claim 2 (Case b), line 29, page 39): here, the possibility of \mathbb{R}^1 = CH_3 , which is not provided for in the general definition of this substituent, is excluded (Claim 1, line 1, page 38).

The newly introduced disclaimer in Claim 2 (Case b) (lines 34-35, page 39) has apparently been incorrectly worded because the compounds from D8 with R^1 = tert.-butyl and R^4 = CF₃ are not excluded. A formulation such as "in which R^4 does not stand for methyl or CF₃, if R^1 , CF₃, C_3F_7 , C_6F_{13} or C_8F_{17} or tert.butyl,…" would apparently exclude the compounds known from D8 Claim 2.

The definition of the substituents R^1 and R^2 is missing from Claim 2 (Case b). The examination was made assuming — that they have the meaning as stated in Claim 1.

Furthermore, the disclaimer introduced in Claim 2 (Case c) was apparently incorrectly worded because it does not exclude all the compounds known from D5. The abovementioned contradiction is found in Claim 3 with the exception of $R^1=CH_3$ (Claim 3, line 43, page 40), a substitution that is not possible under the general

International application No. PCT/EP 99/07125

definition	of	the	substituent	according	to	Claim	1.	
	•							
			, · .					
			•	•				_
			-					



PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

			(Artikei 36 und	nege	31 70 PC	1)			
Aktenzeiche 0050/049		Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGE	HEN		lung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)			
Internationales Aktenzeichen			Internationales Anmelded	atum <i>(Ta</i>	g/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)			
PCT/EP9	9/07	125	24/09/1999			02/10/1998			
Internationa C07D231		lentklassifikation (IPK) oder	l nationale Klassifikation und	IPK					
Anmelder									
BASF AK	TIEN	NGESELLSCHAFT et a	al.						
			fungsbericht wurde von d elder gemäß Artikel 36 ü			onalen vorläufigen Prüfung beauftragten			
2. Diese	Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.								
u B	nd/od ehörd	ler Zeichnungen, die geä	indert wurden und dieser chtigungen (siehe Regel	m Beric	ht zugrunde	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser tt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).			
1	×	icht enthält Angaben zu f				•			
11	II Priorität			s über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit					
'''		_		, 0111110	oncono ran	gion and government in mental and			
v	×	Begründete Feststellun		ichtlich rklärun	der Neuheit, gen zur Stüt	der erfinderischen િલાંgkeit und der zung dieser Feststellung			
VI	\boxtimes	Bestimmte angeführte	Unterlagen						
VII	\boxtimes	_	internationalen Anmeldu	-					
VIII	⊠	Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen Ar	nmeldui	ng				
Datum der	Einreid	chung des Antrags		Datum (der Fertigstellu	ing dieses Berichts			
19/04/20	19/04/2000			22.12.2	000				
	auftraç Euro D-80	nschrift der mit der internatio gten Behörde: ppäisches Patentamt 0298 München		Bevollm Cortés	nächtigter Bedi	ensteter (Fig. 1) English to the second of t			
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465			6 epmu d	Tel Nr	+49 89 2399 8	3206			

Tel. Nr. +49 89 2399 8206

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07125

 Grundlage des Beri 	ichts	5
--	-------	---

1.	Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.)</i> : Beschreibung, Seiten:										
	1-35	5	ursprüngliche Fassung								
	Pate	entansprüche, Nr.:	ansprüche, Nr.:								
	1-10	0	eingegangen am	17/10/2000	mit Schreiben vom	16/10/2000					
2.	die unte Die	internationale Anme er diesem Punkt nic	ne: Alle vorstehend genannten eldung eingereicht worden ist, : hts anderes angegeben ist. en der Behörde in der Sprache delt es sich um	zur Verfügung	oder wurden in dieser	eingereicht, sofern					
2		Regel 23.1(b)). die Veröffentlichun die Sprache der Ül ist (nach Regel 55.		Anmeldung (n	ach Regel 48.3(b)). nalen vorläufigen Prūf	iung eingereicht worden					
J.	inte	rnationale vorläufig	er in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäureseque vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:								
	in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.										
zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden isbei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.											
		The selection of the se									
		Die Erklärung, daß Sequenzprotokoll	3 die in computerlesbarer Form entsprechen, wurde vorgelegt.	erfassten Info	rmationen dem schrif	tlichen					
4.	Auf	grund der Änderung	gen sind folgende Unterlagen f	ortgefallen:							
		Beschreibung,	Seiten:								
		Ansprüche,	Nr.:								
		Zeichnungen,	Blatt:								

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07125

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1, 5-10

Nein: Ansprüche 2-4

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1, 6, 8-10

Nein: Ansprüche 2-5, 7

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-10

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

- D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, 18. November 1985 (1985-11-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: 'Complex formation and liquid-liquid extraction of tin with potentially tridentate dianionic ligands' XP002133643 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2), 319-24
- D2: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14)
 Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: 'Structures of condensation products of .beta.-diketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes' XP002133644 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061
- D3: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. März 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: 'Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)-.Delta.21,3,4-thiadiazoline 'XP002133645 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452
- D4: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16. Januar 1984 (1984-01-16)
 Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.:
 'Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetones and aroylacetaldehydes'
 XP002133646 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881
- D5: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830, KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: 'Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones' XP002133647 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314
- D7: EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25)

D8: YAKIMOVICH, S. I. ET AL: 'Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines' RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642

Neuheit

Die in D5 offenbarten Verbindungen der Formel IV fallen unter vorliegenden Anspruch 3 (A'=C=S; B=Ph; R¹=p-Rª-Ph, Ph; Rª=CH₃, Br, NO₂; R²=R³=H, R⁴=CH₃). Offensichtlich wurde der neu eingeführte Disclaimer am Ende des Anspruchs falsch formuliert (siehe auch Punkt VIII).

Der unter Anspruch 2 (Fall b) neu eingeführte Disclaimer scheint ebenfalls falsch formuliert worden zu sein (siehe auch Punkt VIII), so fallen noch folgende Verbindungen aus D8 unter Anspruch 2 (Fall b): (XVI), (XVII), (XIX), (XX) (B=p-Ra-Ph; R^a=CH_aO, CH_a, Br, NO₂; R¹=tert.-Butyl; R²=R³=H; R⁴=CF₃), sowie Verbindung (XVIII) unter Anspruch 2 (Fall c) (B=Ph; R1=tert.-Butyl; R2=R3=H; R4=CF3).

Das in Anspruch 4 beschriebene Verfahren ist ebenfalls aus D8 bekannt.

Ansprüche 2-4 sind daher nicht neu nach Artikel 33(2) PCT.

In D7 wird eine Verwendung nach Anspruch 1 für eine unterschiedliche Substanzgruppe beschrieben. Vorliegende Verbindungen unterscheiden sich von den in D7 offenbarten in den Gruppen R1, R2, R3 und in der Hydroxygruppe.

Vorliegende Verbindungen nach Anspruch 3 unterscheiden sich von den in D1-D4 beschriebenen in der Gruppe R¹.

Die in den Ansprüchen 5-7 beschriebenen Verfahren bzw. Verwendung sind in D5 und D8 nicht offenbart.

Die fungizide Verwendung gemäß Ansprüche 1 und 8-10 ist in weder in D1-D5 noch in D8 offenbart.

Erfinderische Tätigkeit

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war die Bereitstellung neuer fungizider Wirkstoffe.

D7 kann als nächster Stand der Technik angesehen werden.

D7 beschreibt ebenfalls Verbindungen mit fungizider Wirkung. Die in D7 offenbarten Wirkstoffe unterscheiden sich jedoch in mehreren Strukturmerkmalen von den vorliegenden Substanzgruppen. Für den Fachmann war es daher unter Kenntnis des Standes der Technik nicht offensichtlich, daß vorliegende Verbindungen ebenfalls fungizide Eigenschaften haben würden.

Die in der Beschreibung vorgelegten Daten zur Wirksamkeit zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen innerhalb einer großen Variationsbreite der Substituenten ihre fungiziden Eigenschaften beibehalten. Es erscheint daher plausibel, daß im wesentlichen alle beanspruchten Verbindungen die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe lösen.

Da jedoch der Gegenstand der Ansprüche 2-4 nicht neu ist, kann eine erfinderische Tätigkeit nach Artikel 33(3) PCT für Ansprüche 2-4 sowie für Ansprüche 5 und 7 nicht anerkannt werden.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Es wird auf folgendes P-Dokument verwiesen:

D6: EP-A-0 556 396 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25)

Die Unterlagen zum Prioritätsdatum der vorliegenden Anmeldung wurden zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts nicht geprüft. Das o.g. P-Dokumente kann für eine spätere Feststellung nach dem EPÜ relevant werden.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Der oben genannte Stand der Technik wird in der Beschreibung nicht zitiert (Regel 5.1(a)(ii) PCT).

Die Beschreibung wurde nicht an den geänderten Anspruchssatz engepaßt (Artikel 6 PCT).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Anspruch 2 (Fall b) enthält einen Widerspruch, da der Disclaimer (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 36, Seite 39) die Möglichkeit eines unsubstituierten Phenyls für den Substituenten B vorsieht, während diese Möglichkeit durch die vorangehende Definition dieser Gruppe (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 20 Seite 39) ausgeschlossen ist (Artikel 6 PCT).

Ein weiterer Widerspruch findet sich gleichen Anspruch (Anspruch 2 (Fall b), Zeile 29, Seite 39): hier wird die Möglichkeit R¹=CH₃ ausgeschlossen, die nach der allgemeinen Definition dieses Substituenten gar nicht vorgesehen ist (Anspruch 1, Zeile 1, Seite 38).

Der neu eingeführte Disclaimer in Anspruch 2 (Fall b) (Zeilen 34-35, Seite 39) wurde offensichtlich falsch formuliert, da die Verbindungen aus D8 mit R¹=tert.-Butyl und R⁴=CF₃ nicht ausgeschlossen werden. Durch eine Formulierung wie "... wobei R⁴ nicht für Methyl oder $\overline{CF_3}$ steht, wenn R₁ $\overline{CF_3}$, $\overline{C_3F_7}$, $\overline{C_6F_{13}}$ oder $\overline{C_8F_{17}}$ oder $\overline{tert. Butyl}$, ...", wären die aus D8 bekannten Verbindungen aus Anspruci \overline{C} voraussichtlich ausgeschlossen.

In Anspruch 2 (Fall b) fehlt die Definition der Substituenten R¹ und R². Bei der Prüfung wurde davon ausgegangen, daß sie die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Auch der in Anspruch 2 (Fall c) eingeführte Disclaimer wurde offensichtlich falsch formuliert, da dieser nicht alle aus D5 bekannten Verbindungen ausschließt.

In Anspruch 3 findet sich der oben erwähnte Widerspruch mit der Ausnahme von

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07125

R¹=CH₃ (Anspruch 3, Zeile 43, Seite 40), eine Substitutionsmöglichkeit, die nach der allgemeinen Definition des Substituenten nach Anspruch 1 nicht möglich ist.

Patentansprüche

Verwendung von 5-Hydroxypyrazolinen der Formel I

BANN R4
HOWERS

I

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

B Phenyl, Naphthyl,

5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefeloder Sauerstoffatom oder

6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome;

wobei die cyclischen Gruppen einen bis vier Reste Ra tragen können:

20

25

30

35

40

15

5

Ra Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Haloalkenyl, Alkenyloxy, Haloalkenyloxy, Alkinyl, Haloalkinyloxy, Alkinyloxy, Haloalkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonyl-N-alkylamino, Alkoxycarbonyl-N-alkylamino und Alkoxycarbonyl-N-al-

Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkoxycarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome

enthalten;

unsubstituiertes oder durch Rb substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Phenyl-N-alkylamino, Phenylalkoxy, Phenylalkylthio, Phenylalkylamino, Phenylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino

und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Hetarylreste

10

15

20

25

30

35

40

37

5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, wobei

R^b Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino und C₁-C₄-Alkylthio;

und/oder einen oder zwei der folgenden Reste

- Formvl.
- CRiii=NORiv [wobei Riii Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Phenyl und Riv Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl und Phenylalkyl bedeutet (wobei die genannten Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, die genannten Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen und Alkinylgruppen 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten),

- NRV-CO-D-RVI [wobei RV für Wasserstoff, Hydroxy, C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl, C1-C6-Alkoxy, C2-C6-Alkenyloxy, C2-C6-Alkinyloxy, C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkyl, C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkoxy und C1-C6-Alkoxycarbonyl steht, RVI für Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkinyl, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenyl-C1-C6-alkyl, Hetaryl und Hetaryl-C1-C6-alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der Stickstoff eine der bei RVI genannten Gruppen tragen kann],

und/oder bei denen zwei benachbarte C-Atome der cyclischen Systeme eine C₃-C₅-Alkylen-, C₃-C₅-Alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkylen-, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, Oxy-C₂-C₄-alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkenylenoxy- oder Butadiendiylgruppe tragen können, wobei diese Brücken ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:

- C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio;
- 45 A C=0, C=S oder SO_2 ;

 $C_2-C_{10}-Alkyl$, $C_1-C_{10}-Halogenalkyl$, $C_3-C_{10}-Alkenyl$, $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$, $C_3-C_{10}-Alkinyl$ oder $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$, alkinyl,

5 $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkenyl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkinyl$, oder

Phenyl oder Naphthyl,

5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/ oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome oder

5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefeloder Sauerstoffatom oder

6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome;

wobei die cyclischen Gruppen einen bis vier Reste Ra tragen können;

20

25

10

15

R² Wasserstoff;

 R^3 Wasserstoff, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Ha-logenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_2 - C_4 -Alkinyl oder C_2 - C_4 -Halogenalkinyl, wobei

unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

30 oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

=0, =S oder $=N-0-R^5$, wobei

Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder C_3 - C_6 -Halogenalkinyl bedeutet;

35

 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;

zur Bekämpfung von Schadpilzen.

40

2. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IA gemäß Anspruch 1,

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

25

in der im Fall a:

Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl;

oder R2 und R3 gemeinsam eine Gruppe

- 10 =0, =S oder =N-O-R⁵, bedeutet,
 - R4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl;
- und B, R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, oder

im Fall b:

- 20 B Naphthyl, Heterocyclyl, Hetaryl oder substituiertes Phenyl, wobei die cyclischen Gruppen durch Ra substituiert sein können, und
 - R3 Wasserstoff,
 - R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$ oder Heterocyclyl bedeutet;
- wobei R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Methyl, tert. Butyl oder Phenyl und die Gruppe B Phenyl bedeutet, welches durch 3-Brom, 4-Halogen, 4-Methyl, 4-Methoxy, 4-Nitro, 4-Dimethylamino oder 4-Fluor-3-Methyl substituiert ist, und
- wobei R⁴ nicht für Methyl oder tert.Butyl steht, wenn R¹ CF₃,

 C₃F₇, C₆F₁₃ oder C₈F₁₇, R² und R³ Wasserstoff und die Gruppe B

 Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch 4-Brom,

 4-Methyl, 4-Methoxy oder 4-Nitro substituiert ist, bedeutet,

 und
- wobei R⁴ nicht für Thienyl steht, wenn R¹ Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder durch 4-Chlor, 4-Methyl oder 4-Methoxy substituiert ist, R² und R³ Wasserstoff und B 4-Chlorphenyl bedeutet, und
- wobei R⁴ nicht für Ethyl steht, wenn sowohl die Gruppe B und R¹ 4-Fluorphenyl bedeutet, oder

im Fall c:

- B unsubstituiertes Phenyl,
- 5 R¹ Phenyl oder Naphtyl Heterocyclyl oder Hetaryl, wobei die cyclischen Gruppen durch R^a substituiert sein können,

 $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkenyl$, $C_3-C_{10}-Cycloalki-nyl$,

10

n-Propyl, $C_4-C_{10}-Alkyl$, $CHCl_2$, CH_2Cl , CCl_3 , CHF_2 , CF_2H , CF_2Cl , $CFCl_2$, $C_2-C_{10}-Halogenalkyl$, $C_3-C_{10}-Alkenyl$, $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$, $C_3-C_{10}-Alkinyl$ oder $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$;

15

- R² Wasserstoff;
- R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Amino, Methylamino, Dimethylamino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

 C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl,

 C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl,

oder R2 und R3 gemeinsam eine Gruppe

25 =0, =S oder = $N-O-R^5$, und

- R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$ oder Heterocyclyl bedeuten;
- wobei R¹ nicht für tert. Butyl steht, wenn R⁴ CF₂H bedeutet und R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Phenyl bedeutet.
 - 3. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IB gemäß Anspruch 1,

35

in der

40

A' C=S oder SO₂ bedeuten,

ausgenommen Verbindungen, in denen A' C=S, R¹ und R⁴ Methyl, R² Wasserstoff und R³ Wasserstoff, iso-Propyl oder iso-Butyl und B Phenyl oder 4-Methoxyphenyl bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazin der Formel II,

5 B NH NH,

in der B die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat,

10 mit einem Diketon der Formel III,

- in der die Substituenten die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, mit Lawesson-Reagenz umsetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' SO₂ bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylhydrazine der Formel IV,

30 in der B die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Diketonen der Formel III,

35

in der die Substituenten die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, umsetzt.

- 7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet.
- 8. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.

- Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.
- 10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit
 einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel
 I gemäß Anspruch 1 behandelt.

10

15

20

25

30

35

40

I. - .ational Application No PCT/EP 99/07125

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D231/08 C07D401/06 C07D409 A01N43/56	0/04 C07D405/04 C07D401/04	
According to	o international Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
8. FIELDS	SEARCHED		
IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification control of the control o	ation symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields searched	
Electronic d	tata base consulted ouring the international search (name of data t	base and, where practical, search terms used)	
	•		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category 1	Citation of document, with indication, where appropriate, of the i	relevant passages Rele	want to claim No
Х	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 18 November 1985 (1985-11-18) Columbus. Ohio. US; abstract no. 171065, UHLEMANN. E. ET AL: "Complex for and liquid-liquid extraction of potentially tridentate dianionic XP002133643 abstract; figures 166,167 & ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2)	ormation tin with c ligands"	
		-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.	·
"A" docum consx "E" earlier filing ("L" docum which cfatio "O" docum other	ategories of cited documents: hent defining the general state of the land which is not detend to be of particular relevance document but published on or after the international date lend which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) hent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means.	To later document published after the international fill or priority date and not in conflict with the applical cited to understand the principle or theory under invention. "X" document of particular relevance: the claimed invention to consider involve an inventive stap when the document is to document of particular relevance; the claimed involve an inventive stap when the document is to document with one or more other suments, such combined with one or more other suments.	tion but ying the intion red to aken alone intion on the intion on the intion
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
<u> </u>	21 March 2000 making address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL = 2280 HV Risswijk	07/04/2000 Authorized officer	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdor, B	•

tr tional Application No PCT/EP 99/07125

		PCT/EP 99/07125		
	(ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category ·	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
х	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117. no. 24, 14 December 1992 (1992-12-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .betadiketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 abstract; figures 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., vol. 37, no. 5, 1992, pages 1052-1061,			
x	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15 March 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 85477, KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacyl-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalkyl)Delta.21,3,4-thiadiazoline	3		
	XP002133645 abstract; figure 214 & ZH. ORG. KHIM., vol. 17, no. 11, 1981, pages 2451-2452,			
X	D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dithydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, no. 8, 1986, pages 1499-1505. XP002133641 LETCHWORTH GB page 1502, column 1; figure 5; example 17 page 1504, column 2	3		
x	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3, 16 January 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetones and aroylacetaldehydes" XP002133646 abstract; figures 186-189 & ZH. ORG. KHIM., vol. 19, no. 9, 1983, pages 1875-1881,	3		
	-/			

Ir tional Application No PCT/EP 99/07125

		PCT/EP 99/07125		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Ρ,Χ	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US: abstract no. 271830. KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 abstract; figures 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL. CHEM. (1999), 8(4), 309-314,	1,3		
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25 August 1993 (1993-08-25) abstract; claims page 66 -page 68; examples 1-6 page 86	1-3,8-10		
A	YAKIMOVICH, S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1,3-diketones with aroylhydrazines" RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642 page 418; examples	1,3		

Information on patent family members

tional Application No PCT/EP 99/07125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0556396 A	25-08-1993	JP 5032662 A DE 69113277 D DE 69113277 T AT 128130 T ES 2077251 T WO 9208715 A	09-02-1993 26-10-1995 28-03-1996 15-10-1995 16-11-1995 29-05-1993

PCT/EP 99/07125

N 141 4051	CITICOLIUS DES AVAIES DUMOGOS CENSTA NOSS		
IPK 7	FIZIERUNG DES AMMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D231/08 CO7D401/06 CO7D409/ A01N43/56	04 C07D405/04 C07D4	01/04
Nach der in	ternationalen Patentklassdikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sitikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchies	ter Mindestprufstoft (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	le)	
IPK 7	CO7D A01N		
		•	
Recherchie	te aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
			,
Wahrend de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N.	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	ucnbegnite)
	·		
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie :	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no.	20,	3
	18. November 1985 (1985-11-18)	1	
	Columbus, Ohio, US;		
	abstract no. 171065, UHLEMANN, E. ET AL: "Complex for	mation	
	and liquid-liquid extraction of t	in with	
	potentially tridentate diamionic		
	XP002133643	1192	
	Zusammenfassung; Abbildungen 166.	167	
	& ANAL. CHIM. ACTA (1985), 170(2)		1
	1	!	
		,	}
	_	/	
		ł	
		l l	
			i
	ere Verottentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siene Annang Patentfamilie	
1		T* Spatere Veroffentlichung, die nach dem oder dem Priontatsdatum veroffentlicht	nternationalen Anmeldedatum
	ntlichung, die den allgemeinen Stand, der Fechnik definiert. sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeidung nicht kollidiert, sondern nur	zum Verstandnis des der
"E" alteres	Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen	Ertindung zugrundeliegenden Prinzips o Theorie angegeben ist	
	Idedaturn veroffentlicht worden ist nitlichung, die geeignet ist, einen Priontatsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	ung; die beanspruchte Erfindung nung: nicht als neu oder auf
scheir	nen zu lassen, oder durch die das Veroffertlichungsdatum einer en im Recherchenbencht genannten Veroffertlichung belegt werden.	edunderscher Taticked befühend betrac	htet werden
J 2001 00	So one and employ and employed in the first and education is the	kann nicht als auf erfindenscher Latigke	at Derunend Detrachtet
ausge "O" Verotte	intlichung, die sich auf eine mündliche. Offenbarung,	werden, wenn die Veroffentlichung mit e Veroffentlichungen dieser Kategorie in \	/erbindung gebracht wird und
"P" Verotte	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht millichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann i "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	
dem b	eanspruchten Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist		
vatum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	red & HERBERGIES
2	1. März 2000	07/04/2000	
	I. Hai Z 2000	0770472000	
Name und	Postanschnft der Internationalen Recherchenbehorde	Bevollmachtigter Bediensteter	
<u> </u>	Europaisches Patentami, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripwijk		
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdor, B	

PCT/EP 99/07125

		CT/EP 99/07125
	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	n Telle Betr. Ansoruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS. vol. 117. no. 24, 14. Dezember 1992 (1992-12-14) Columbus. Ohio, US; abstract no. 244557, TOSHEV, M.T. ET AL.: "Structures of condensation products of .betadiketones with thiobenzoylhydrazine and their nickel(II) complexes" XP002133644 Zusammenfassung; Abbildungen 58,59 & ZH. NEORG. KHIM., Bd. 37, Nr. 5, 1992, Seiten 1052-1061,	3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 11, 15. Mārz 1982 (1982-03-15) Columbus, Ohio, US: abstract no. 85477. KHRUSTALEV, V.A. ET AL.: "Ring-ring tautomerism in 1-thioacy1-5-hydroxy-2-pyrazoline 5-(2-oxoalky1)Delta.21,3,4-thiadiazoline"	3
X	XP002133645 Zusammenfassung; Abbildung 214 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 17, Nr. 11, 1981, Seiten 2451-2452, D.M. EVANS ET AL.: "Thiadiazoles and Dihydrothiadiazoles. Part 5. Synthesis of 2,3-Dithydro-1,3,4-thiadiazoles by Reaction of Aldehydes or Ketones with	3
	Thioaroylhydrazines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1. Nr. 8, 1986, Seiten 1499-1505, XP002133641 LETCHWORTH GB Seite 1502, Spalte 1; Abbildung 5; Beispiel 17 Seite 1504, Spalte 2	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 3. 16. Januar 1984 (1984-01-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 22225, YAKIMOVICH, S.I. ET AL.: "Tautomerism of thiobenzoylhydrazones of aroylacetones and aroylacetaldehydes" XP002133646 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & ZH. ORG. KHIM., Bd. 19, Nr. 9, 1983, Seiten 1875-1881,	3
·	-/	

PCT/EP 99/07125

alegone :	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	den Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, C	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 271830. KALLURAYA, BALAKRISHNA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" XP002133647 Zusammenfassung; Abbildungen 186-189 & INDIAN J. HETEROCYCL, CHEM. (1999), 8(4), 309-314,		1,3
A	EP 0 556 396 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 66 -Seite 68; Beispiele 1-6 Seite 86		1-3,8-10
A	YAKIMOVICH. S. I. ET AL: "Tautomerism in a series of products of condensation of fluorinated 1.3-diketones with aroylhydrazines". RUSS. J. ORG. CHEM. (1997), 33(3), 370-374, XP002133642 Seite 418; Beispiele		1,3
		·	
	·		
	•		
			Ì
			1
i			

Angaben zu Veroffentlichungen, d	PCIZER	99/07125	
im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgliedter) der Patentfamilie	Datum der Veroffentlichung
EP 0556396 A	25-08-1993	JP 5032662 A DE 69113277 D DE 69113277 T AT 128130 T ES 2077251 T WO 9208715 A	09-02-1993 26-10-1995 28-03-1996 15-10-1995 16-11-1995 29-05-1993
	·		
•			
		·	
		•	
-			



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20399 C07D 231/00 **A2** Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/07125

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. September 1999

(24.09.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 45 509.7

2. Oktober 1998 (02.10.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4.4, D-68159 Mannheim (DE). KIRSTGEN, Reinhard [DE/DE]; Karolinenstrasse 51, D-67434 Neustadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Korbangel 21, D-68305 Mannheim (DE). BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). CULLMANN, Oliver [DE/DE]: Heinrich-Heine-Strasse 27, D-68199 Mannheim (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestrasse 21, D-56288 Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilios [GR/DE]; Borsigstrasse 5, D-67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). PTOCK, Ame [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67065 Ludwigshafen (DE). TORMO I BLASCO, Jordi [ES/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE), GROTE, Thomas [DE/DE]: Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT: D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: USE OF SUBSTITUTED 5-HYDROXYPYRAZOLES, NOVEL 5-HYDROXYPYRAZOLES, METHODS FOR THE PRO-DUCTION THEREOF AND AGENTS CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SUBSTITUIERTEN 5-HYDROXYPYRAZOLEN, NEUE 5-HYDROXYPYRAZOLE, VER-FAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL

49419 030305

(57) Abstract

The invention relates to the use of substituted 5-hydroxypyrazoles of formula (I) in which the substituents have the following meanings: B represents aryl or heteroaryl; A represents C=0, C=S or SO₂; R¹ represents alkyl, alkyl halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide, cycloalkyl, C₃-C₁₀-cycloalkenyl, cycloalkynyl, or aryl, heterocyclyl or heteroaryl; R² represents hydrogen; R³ represents hydrogen, nitro, cyano, N(R')₂, alkyl, alkyl halide, alkoxy, alkoxy halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide, whereby R', independent of one another, represents hydrogen or alkyl; or R² and R³, together, represent a group =O, =S or =N-O-R⁵, whereby R⁵ represents hydrogen, alkyl, alkyl halide, alkenyl, alkenyl halide, alkynyl or alkynyl halide; R4 represents hydrogen, halogen, nitro, cyano N(R')2, alkyl, alkyl halide, COOR', heteroaryl or heterocyclyl. The invention also relates to the use of said compounds for combating harmful fungi, to agents containing the compounds, to novel 5-hydroxypyrazoles and to methods for the production thereof.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 5-Hydroxypyrazolinen der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: B Aryl oder Hetaryl; A C=O, C=S oder SO₂; R¹ Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl, Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, Cycloalkinyl, oder Aryl, Heterocyclyl oder Hetaryl; R² Wasserstoff; R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, N(R')2, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl, wobei R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeutet; oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe =0, =S oder =N-O-R⁵, wobei R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl oder Halogenalkinyl bedeutet; R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')2, Alkyl, Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl; zur Bekämpfung von Schadpilzen, sie enthaltende Mittel, sowie neue 5-Hydroxypyrazole und Verfahren zu deren Herstellung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mati	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	· IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusecland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LÇ	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	Lſ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dånemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Verwendung von substituierten 5-Hydroxypyrazolen, neue 5-Hydroxypyrazole, Verfahren zu deren Herstellung, sowie sie enthaltende 5 Mittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 5-Hydroxy-10 pyrazolinen der Formel I

15

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

B ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;

20 A C=O, C=S oder SO₂;

 $C_2-C_{10}-Alkyl$, $C_1-C_{10}-Halogenalkyl$, $C_3-C_{10}-Alkenyl$, $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$, $C_3-C_{10}-Alkinyl$ oder $C_3-C_{10}-Halogenalkinyl$,

ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkinyl, oder

ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf. subst.
Hetaryl;

30

R2 Wasserstoff;

Wasserstoff, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogen-alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$, $C_2-C_4-Alkenyl$,

35 C_2-C_4 -Halogenalkenyl, C_2-C_4 -Alkinyl oder C_2-C_4 -Halogenalkinyl, wobei

R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

40

oder R2 und R3 gemeinsam eine Gruppe

=0. =S oder = $N-O-R^5$, wobei

2

- $\begin{array}{lll} & \text{Wasserstoff, } & C_1-C_4-\text{Alkyl, } & C_1-C_4-\text{Halogenalkyl, } \\ & & C_3-C_6-\text{Alkenyl, } & C_3-C_6-\text{Halogenalkenyl, } & C_3-C_6-\text{Alkinyl} \\ & & \text{oder } & C_3-C_6-\text{Halogenalkinyl bedeutet;} \end{array}$
- 5 R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;

zur Bekämpfung von Schadpilzen, sowie sie enthaltende Mittel.

10 Außerdem betrifft die Erfindung neue 5-Hydroxypyrazole und Verfahren zu deren Herstellung.

Substituierte Pyrazolin-5-one mit herbizider und fungizider Aktivität sind aus DE-A 37 28 278 bekannt, fungizid wirksame 3-Aryl-15 pyrazole sind in WO-A 94/29276 offenbart.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Daher lag als Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirksamkeit zu finden.

- Demgemäß wurde die Verwendung von substituierten 5-Hydroxypyrazolen der Formel I als Fungizid, sowie sie enthaltende Mittel gefunden.
- 25 Einzelne 1-Benzoyl-5-hydroxy-pyrazoline sind aus Acta Chem.
 Scand., Bd. 24, S. 1744 (1970); Zh. Org. Khim., Bd. 15, S. 1100
 (1979); ebd., Bd. 16, S. 415 und S. 2235 (1980); ebd., Bd. 17, S.
 284 (1981); ebd., Bd. 18, S. 762 (1982); ebd., Bd. 20, S. 1371
 (1984); ebd., Bd. 21, S. 2493 (1985); ebd., Bd. 22, S. 286 und S.
- 30 2043 (1986); ebd., Bd. 23, S. 1433 (1987); Khim. Geterotski Soedin, Bd. 9, S. 1210 (1987); Indian J. Chem. Sect.B, Bd. 29B, S. 887 (1990); Inorg. Chem., Bd. 31, S. 598 (1992); J. Fluorine Chem. Bd. 65, S. 21 (1993) und Tetrahedron. Bd. 50, S. 11447 (1994) bekannt. Die biologische Aktivität dieser Verbindungen ist im Stand der Technik jedoch unbekannt.

Verbindungen der Formel I liegen in einem tautomeren Gleichgewicht mit der offenkettigen Form Ia vor [vgl.: J. Org. Chem. USSR, S. 2037 (1983); ebd. S. 1247 (1984)].

Die Erfindung bezieht sich damit auf beide Formen, auch wenn aus Gründen der Übersichtlichkeit stets nur die Ringform I genannt wird.

5

Verbindungen der Formel I, in denen A für C=O steht (Formel IA), können beispielsweise auf dem folgenden Weg erhalten werden:

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.), Bd. 16, S. 371 (1980); ebd. Bd. 21, S. 2279 (1985); ebd., Bd. 22, S. 250 (1986); 20 ebd., Bd. 23, S. 1291 (1987); Indian J. Chem. Sect. B, Bd. 29, S. 887 (1990); Bull. Soc. Chem. Jp., Bd. 62, S. 3409 (1989)].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, 25 halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinan-35 der umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, III in einem Überschuß bezogen auf II einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Hydrazide der Formel II sind in der Literatur bekannt [vgl. J. Heterocycl. 40 Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Hydrazide der Formel II werden üblicherweise aud den entsprechen- 45 den Carbonsäureestern der Formel V durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat hergestellt. In Formel V steht R' für C_1 - C_4 -Alkyl.

5 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. J. Heterocycl. Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413].

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Diketone der Formel III sind ebenfalls in der Literatur bekannt [Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl. S. 584ff., Berlin 1976] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werten.

Verbindungen der Formel I, in denen A SO_2 bedeutet (Formel IB.1), sind bevorzugt auf dem folgenden Weg zugänglich:

20
$$R^{1}$$
 R^{2} R^{3} R^{4} R^{2} R^{3} R^{4} R^{2} R^{4} R

25 Diese Umsetzung erfolgt vorteilhaft unter den für die Herstellung der Verbindungen IA angegebenen Bedingungen.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, III in 30 einem Überschuß bezogen auf IV einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Sulfonylhydrazide der Formel IV sind in der Literatur bekannt [J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1972) S. 1132; J. Chem. Soc. (1949) S. 1148; 35 Helv. Chim. Acta, Bd. 42, S. 996 (1962)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I, in denen A für C=S steht (Formel IB.2), sind aus den entsprechenden Verbindungen der Formel IA 40 durch Umsetzung mit einem Schwefelungsagenz zugänglich.

5

Die Schwefelung von IA erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen, sie erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise 20°C bis 140°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Liebigs Ann. Chem., S. 177 (1989)].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Schwefelungsagenzien kommen beispielsweise Phosphorpentasulfid oder Lawesson-Reagenz in Betracht.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet.

20 z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischenund Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der 30 Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- 35 Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl,
- 40 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethyl-
- 45 propyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

6

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis
10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen
Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch
Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B.
5 C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl,
Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,
Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl,
1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor10 2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl
und Pentafluorethyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein 15 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Halogenalkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

25 Alkylamino: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

Dialkylamino: zwei voneinander unabhängige geradkettige oder ver-30 zweigte Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind;

Alkylcarbonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 35 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

Alkoxycarbonyl: eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) 40 an das Gerüst gebunden ist;

Alkylthiocarbonyl: eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

7

Alkylsulfonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-SO_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

5 Dialkylaminosulfonyl: eine Dialkylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasser-10 stoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 15 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methy1-3-buteny1, 1,1-Dimethy1-2-propeny1, 1,2-Dimethy1-1-propeny1, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-20 propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 25 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1.3-Dimethyl-3-butenyl, 2.2-Dimethyl-3-butenyl, 2.3-Dimethyl-1-30 butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3.3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethy1-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 35 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), 40 wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkenyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-45 serstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Po-

8

sition (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Koh-5 lenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

- 10 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl,
- 15 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl,
 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl,
 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl,
- 20 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl1-methyl-2-propinyl;

25

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise

30 oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6, 8, 10 oder 12 Kohlenstoffringgliedern, z.B.

35 $C_3-C_8-Cycloalkyl$ wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Cycloalkoxy: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt),

40 welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Cycloalkylamino: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebun-45 den sind;

PCT/EP99/07125 WO 00/20399

9

Heterocyclyl: 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/ oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofura-

- 5 nyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thia-
- 10 zolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl,
- 15 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazo-
- 20 lin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl, 4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl, 4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl, 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl,
- 25 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazo1-5-yl, 2,3-Dihydrooxazo1-2-yl, 2,3-Dihydrooxa-
- 30 zol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahy-
- 35 dropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;
- 40 Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl;
- Aryloxy: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie 45 vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist;

10

Arylthio: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden ist;

5 Arylamino: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

Arylcarbonyl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem
10 (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylgruppe (-CO-)
an das Gerüst gebunden ist;

Aryloxycarbonyl: eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an 15 das Gerüst gebunden ist;

Arylthiocarbonyl: eine ein- bis dreikernige Arylthiogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

20

Arylaminocarbonyl: eine ein- bis dreikernige Arylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

25 Arylcarbonyloxy: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonyloxygruppe (-CO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

Arylcarbonylthio: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ring30 system (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylthiogruppe (-COS-) an das Gerüst gebunden ist;

Arylcarbonylamino: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylamino35 gruppe (-CONH-) an das Gerüst gebunden ist;

Arylsulfonyl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Sulfonylgruppe (- SO_2 -) an das Gerüst gebunden ist;

40

Aryloxysulfonyl: eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe ($-SO_2-$) an das Gerüst gebunden ist;

PCT/EP99/07125 WO 00/20399

11

Arvithiosulfonyl: eine ein- bis dreikernige Arylthiogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe $(-SO_2-)$ an das Gerüst gebunden ist;

5 Arylaminosulfonyl: eine ein- bis dreikernige Arylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO2-) an das Gerüst gebunden ist;

Hetaryl:

- 10 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauer: stoffatom: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ring-
- glieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 15 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazo-
- lyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 20 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauer-25 stoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte
- Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbar-30 tes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
 - über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes
- benzokondensiertes 5-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis 35 drei Stickstoffatome: 5-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stick-
- stoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine 40 Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 6-gliedriges Hetaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Hetarylgruppen, welche neben Kohlen-45 stoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl,

4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

5 organischer Rest: ggf. subst. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cyclo-alkyl, Heterocyclyl, Aryl oder Hetaryl.

Der Zusatz "ggf. subst." in Bezug auf Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können [d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom) ersetzt sein] und/oder einen bis drei (vorzugsweise einen) der folgenden Reste tragen 15 können:

- 5 Konnen:
 - Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino,
- 20 Alkoxycarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkylcarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
- unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes
 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 12 Ringglieder, vorzugsweise 2 bis 8 Ringglieder, insbesondere 3 bis 6 Ringglieder enthalten
- und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes
 Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-N-alkylamino, Arylal-
- 35 koxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Arylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, insbesondere 6 Ringglieder (Phenyl) enthal-
- 40 ten, die Hetarylreste insbesondere 5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.
- 45 Der Zusatz "ggf. subst" in Bezug auf die cyclischen (gesättigten, ungesättigten oder aromatischen) Gruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein

können [d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor) ersetzt sein] und/oder einen bis vier 5 (insbesondere einen bis drei) der folgenden Reste tragen können:

- Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Haloalkenyl, Alkenyloxy, Haloalkenyloxy, Alkinyl, Haloalkinyl, Alkinyloxy, Haloalkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkyl-
- amino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkoxycarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Koh-
- 15 lenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei (insbesondere einen) der folgenden Reste:

- unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes
 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkyl-N-alkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino oder Heterocyclyl-N-alkylamino, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 12 Ringglieder, vorzugsweise 2 bis 8 Ringglieder, insbesondere 3 bis 6 Ringglieder enthalten
- 25 und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten:
 - unsubstituiertes oder durch übliche Gruppen substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-N-alkylamino, Arylal-
- 30 koxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Arylalkyl-N-alkylamino, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylamino, Hetaryl-N-alkylamino, Hetarylalkoxy, Hetarylalkylthio, Hetarylalkylamino und Hetarylalkyl-N-alkylamino, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, insbesondere 6 Ringglieder (Phenyl) enthal-
- 35 ten, die Hetarylreste insbesondere 5 oder 6 Ringglieder enthalten und die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten

und/oder einen oder zwei (insbesondere einen) der folgenden Reste
40 tragen kann:

- Formyl,
- CRⁱⁱⁱ=NOR^{iv} [wobei Rⁱⁱⁱ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl und R^{iv} Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl und Arylalkyl bedeutet (wobei die genannten Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 6
- Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten, die genannten Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen und Alkinylgruppen vorzugsweise 3 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Koh-

14

lenstoffatome enthalten) und Aryl insbesondere Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert ist oder durch übliche Gruppen substituiert sein kann] oder

- NRv-CO-D-Rvi [wobei Rv für Wasserstoff, Hydroxy, C1-C6-Alkyl,
- 5 C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl steht, R^{vi} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl und Hetaryl-
- 10 C_1 - C_6 -alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der Stickstoff eine der bei R^{vi} genannten Gruppen tragen kann],

und/oder bei denen zwei benachbarte C-Atome der cyclischen Systeme eine $C_3-C_5-Alkylen-$, $C_3-C_5-Alkenylen-$, $Oxy-C_2-C_4-alkylen-$,

- 15 Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy, Oxy- C_2 - C_4 -alkenylen-, Oxy- C_2 - C_4 -alkenylenoxy-oder Butadiendiylgruppe tragen können, wobei diese Brücken ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder einen bis drei, insbesondere einen oder zwei der folgenden Reste tragen können:
- 20 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy und C_1 - C_4 -Alkylthio.

Unter ublichen Gruppen sind insbesondere die folgenden Substituenten zu verstehen: Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl,

25 C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylamino, $Di-C_1-C_4$ -Alkylamino und C_1-C_4 -Alkylthio.

Unter ggf. subst. Phenyl ist insbesondere ein durch Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkyl 30 oder Halogen- C_1 - C_4 -alkyl substituierter Phenylring zu verstehen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der 5-Hydroxypyrazoline der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, 35 besonders bevorzugt:

Insbesondere werden Verbindungen IA bevorzugt.

Außerdem werden Verbindungen der Formel IB, in der A' SO_2 bedeu40 tet, besonders bevorzugt.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IB, in der A' C=S bedeutet.

45 Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R^1 für $C_1-C_4-Halogenalkyl$ steht.

Insbesondere werden auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 für C_3F_7 oder C_2F_5 steht.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ 5 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für Phenyl steht, welches einen Substituenten in 2-Stellung trägt.

Außerdem besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für Phenyl steht, welches einen Substituenten in 4-Stellung trägt.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen B für 15 Phenyl steht, welches Substituenten in 3,4-Stellung trägt.

Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen B für $\operatorname{Hetaryl}$ steht.

20 Desweiteren werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 für Wasserstoff stehen.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R^4 für Wasserstoff oder Methyl steht.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^4 für Trifluormethyl steht.

Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die 30 Substituenten \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^4 verschieden sind.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

40 Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

16

Tabelle 2

Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 3

Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R^1 für $C_3F_{7,}$ R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 4

Verbindungen der allgemeinen Formel IA', in denen R^1 für C_3F_7 , R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 5

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

25 Tabelle 6

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 7

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R^1 für $C_3F_{7,}$ R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 8

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.1', in denen R^1 für $C_3F_{7,}$ R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 9

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 10

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R^1 für C_2F_5 , R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 11

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R^1 für C_3F_7 , R^4 für Methyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 12

Verbindungen der allgemeinen Formel IB.2', in denen R^1 für C_3F_7 , R^4 für Ethyl und B für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Γ	Nr.	В
	A-1	C ₆ H ₅
25	A-2	2-F-C ₆ H ₄
- 1	A-3	3-F-C ₆ H ₄
	A-4	4-F-C ₆ H ₄
	A-5	2-C1-C ₆ H ₄
30	A-6	. 3-C1-C ₆ H ₄
7	A-7	4-C1-C ₆ H ₄
	A-8	2-Br-C ₆ H ₄
	A-9	3-Br-C ₆ H ₄
[A-10	4-Br-C ₆ H ₄
35	A-11	2-OH-C ₆ H ₄
	A-12	3-OH-C ₆ H ₄
Ī	A-13	4-OH-C ₆ H ₄
	A-14	2-NO ₂ -C ₆ H ₄
40	A-15	3-NO ₂ -C ₆ H ₄
ſ	A-16	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
ſ	A-17	2-CN-C ₆ H ₄
Ī	A-18	3-CN-C ₆ H ₄
45	A-19	4-CN-C ₆ H ₄
ſ	A-20	2-NH ₂ -C ₆ H ₄
Ī	A-21	3-NH ₂ -C ₆ H ₄

_		18
	Nr.	В
ſ	A-22	4-NH ₂ -C ₆ H ₄
5	A-23	2-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-24	3-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-25	4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-26	2-N (CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
	A-27	3-N (CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
[A-28	4-N(CH ₂ CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄
10	A-29	2-CH ₃ -C ₆ H ₄
ſ	A-30	3-CH ₃ -C ₆ H ₄
Ī	A-31	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
Ì	A-32	2-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
15	A-33	3-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
Ì	A-34	4-CH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-35	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	A-36	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄
20	A-37	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	A-38	2-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
1	A-39	3-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
	A-40	4-OCH ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄
25	A-41	2-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-42	3-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-43	4-(O-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄
	A-44	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃
20	A-45	3,5-F ₂ -C ₆ H ₃
30	A-46	2.4-C1 ₂ -C ₆ H ₃
	A-47	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃
	A-48	2,4-Br ₂ -C ₆ H ₃
	A-49	3,5-Br ₂ -C ₆ H ₃
35	A-50	2-F-4-C1-C ₆ H ₃
	A-51	3-F-5-C1-C ₆ H ₃
	A-52	2-F-4-Br-C ₆ H ₃
	A-53	3-F-5-Br-C ₆ H ₃
40	A-54	2-C1-4-F-C ₆ H ₃
	A-55	3-C1-5-F-C ₆ H ₃
	A-56	2-C1-4-Br-C ₆ H ₃
	A-57	3-C1-5-Br-C ₆ H ₃
45	A-58	2-Br-4-F-C ₆ H ₃
45	A-59	3-Br-5-F-C ₆ H ₃

Nr.		В	
A-60	2-Br-4-C1-C6H3		
A-61	3-Br-5-C1-C ₆ H ₃		

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, 10 aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzen-

schutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen,

- 15 Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.
- 20 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrank-
 - Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
 - Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 25 Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
 - Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen.
 - Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide,
 - Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 30 Helminthosporium-Arten an Getreide,
 - Mycosphaerella-Arten an Bananen und Erdnüssen,
 - · Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
 - Plasmopara viticola an Reben,
 - · Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
- 35 Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste,
 - Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
 - Puccinia-Arten an Getreide,
 - Pyricularia oryzae an Reis,
 - Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 40 Septoria nodorum an Weizen,
 - · Uncinula necator an Reben,
 - Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
 - Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.
- 45 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirk-

20

stoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

5 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirk-10 stoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

15

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 20 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 30 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen da-35 für im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B.Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, 40 Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

PCT/EP99/07125 WO 00/20399

21

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren so-5 wie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxy-10 liertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sor-

15 bitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner

- 20 Kohlenteerõle sowie Õle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclo-
- 25 hexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-30 meinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhūllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe 35 hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,

40 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

22

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kiesel-säuregel und8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 20 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon,
 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und
 5Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- 35 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-α-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).

23

VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

10

15

5

- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-α-sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0.1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Ver-
- 25 streuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
- Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten 30 oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogénisiert werden.
- 35 Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- 40 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

24

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungizi15 den oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

- 20 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:
- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-
- 30 bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
 - Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- 35 heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylami-no)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
- 40 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsāuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- 45 N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanme-thylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,

4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsaure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsaurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-ben-10 zoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-15 Butylphenyl) -2-methylpropyl}-cis-2,6-dimethyl-morpholin. N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-{2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl}-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-tri-20 chlorphenoxyethyl) -N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS, 3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlor-25 phenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Buty1-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,

 Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α-(o-tolyloxy)-o-to-1yl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α-(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α-(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid,

thoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-me-

- Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
 N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyr-rol-3-carbonitril,
- Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
 - sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-{3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl}-glutarimid,

 Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)
 alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-ala
 nin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-chloracetyl-DL-2-
- nin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-ami-nobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-

dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsaureimid, 2-Cyano-[N-(ethyl-aminocarbonv1)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Di-chlorphenyl)-pentv1]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-penzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

10

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-15 verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Herstellung der Vorprodukte A)

20

Beispiel 1 Herstellung von 2-Methyl-Pyridin-3-carbonsäurehydrazid

25

Eine Lösung von 1 g 2-Methyl-Pyridin-3-carbonsäuremethylester in 5 ml Methanol wurde nach Versetzen mit 3 g Hydrazinhydrat 14 Std. bei 20 bis 25°C gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Me-30 thylenchlorid extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0,45 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Fp. 60°C.

Beispiel 2 Herstellung von 4-Chlorphenylsulfonylhydrazid

35

40 Zu einer Lösung von 50 g (0,24 mol) 4-Chlorphenylsulfonylchlorid in 300 ml THF wurden bei 10 bis 20°C unter Rühren 24 g (0,48 mol) Hydrazinhydrat, in 25 ml Wasser gelöst, zugetropft. Nach 15 min Rühren bei etwa 15°C wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben. Nach Einengen der Lösung wurde der Niederschlag abfiltriert. Es 45 wurden 40 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Fp. 79°C isoliert.

Beispiel 3 Herstellung von 5,5,6,6,7,7,7-Heptafluoro-2,4-heptandion

WO 00/20399

4,1 g (170 mmol) Natriumhydrid (97%) in 45 ml wasserfr. Cyclohexan wurden mit einer Mischung von 68,4 g (300 mmol) Perfluorbuttersäuremethylester und 8,7 g (150 mmol) wasserfr. Aceton bei 30°C

10 versetzt. Nach 14 Std. Rühren bei 20 bis 25°C wurde mit dest. Wasser verdünnt, dann mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethlether extrahiert. Die
vereinigten organischen Phasen wurden nach Waschen mit Wasser
über eine 40 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Es wurden 22 g der

15 Titelverbindung als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 135°C erhalten.

 1_{H-NMR} (CDC1₃): δ (ppm) = 2,1 (s,3H); 5,95 (s,1H).

Beispiel 4 Herstellung von 5,5,6,6,6-Pentafluoro-2,4-hexandion

Unter den in Beispiel 3 genannten Bedingungen wurden durch Umsetzung von 2,7 g Natriumhydrid in 27 ml Cyclohexan mit 5,8 g (100 mmol) Aceton und 38,4 g (200 mmol) Perfluorpropionsäureethylester 19,4 g der Titelverbindung als farblose Flüssigkeit erhalten mit 25 Sdp. von 119°C erhalten.

 1_{H-NMR} (CDC1₃): δ (ppm) = 2,1 (s,3H); 5,95 (s,1H).

B) Herstellung der Wirkstoffe

30 Beispiel 4 Herstellung von

5-Hydroxy-5-trifluormethy1-3-methy1-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-(4-hydroxyphenyl)-methanon [I-73]

35
$$H_3$$
 H_3 H_3 H_3 H_3 H_4 H_5 H

40 Eine Lösung von 5 g (33 mmol) 4-Hydroxybenzoesäurehydrazid und 5 g (33 mmol) Trifluoracetylaceton in 100 ml Ethanol wurde 6 Std. auf 70°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 9,0 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

Beispiel 5 Herstellung von

5-Hydroxy-5-(1,1,1,2,2-pentafluorethyl)-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-(4-bromphenyl)-methanon [I-13]

5 Unter den in Beispiel 4 genannten Bedingungen wurden durch Umsetzung von 1 g (5 mmol) 4-Brombenzoesäurehydrazid mit 1 g (5 mmol) 5,5,6,6,6-Pentafluoro-2,4-hexandion in 100 ml Ethanol 1,9 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

10 Beispiel 6 Herstellung von

5-Hydroxy-5-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluorpropyl)-3-methyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl-phenyl-methanon [I-35]

Unter den in Beispiel 4 genannten Bedingungen wurden durch Umset-15 zung von 0,8 g (6 mmol) Benzoesäurehydrazid mit 1,5 g (6 mmol) 5,5,6,6,7,7,7-Heptafluoro-2,4-heptandion in 100 ml Ethanol 9,0 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

Beispiel 7 Herstellung von 2-Benzolsulfonyl-3-trifluormethyl-5-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-ol [II-1]

25

Eine Lösung von 1 g (6 mmol) Benzolsulfonsäurehydrazid und 0,9 g (6 mmol) Trifluoracetylaceton in Ethanol wurde 6 Std. auf 70°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 1,6 g der Titelverbindung als farblose Kristalle erhalten.

30 Tabelle I

35

	Nr.	В	R1	R4	phys. Daten (Fp.[°C])
40	1-1	Phenyl	3-NO ₂ -Phenyl	COOCH ₃	136-139
	I-2	Phenyl	3-NO ₂ -Phenyl	CH ₃	133-137
	1-3	Phenyl	4-Br-Phenyl	CH ₃	176-180
	I-4	Phenyl	4-Cl-Phenyl	CH ₃	172-178
45	I-5	2-OH-Phenyl	4-F-Phenyl	CH ₃	Ö1
	I-6	Phenyl	4-NO ₂ -Phenyl	COOCH3	179-183
	I-7	4-NO ₂ -Phenyl	4-NO ₂ -Phenyl	CH ₃	>200
	I-8	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	96

ſ	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])
	I-9	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	173
_ [I-10	3-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	120
5	1-11	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	144
Ī	I-12	3-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	83
Ī	I-13	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	135
	I-14	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	110
10	I-15	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	98
i	I-16	4-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	123
	I-17	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	141
	I-18	2-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	Ö1
15	I-19	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	72
	1-20	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	150
	1-21	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	Öl
1	1-22	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CF3	120
20	1-23	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF3	73
20	1-24	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CF3	128
	I-25	2-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	145
1	I-26	3-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	88
	I-27	3-Cl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	99
25	I-28	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	95
	1-29	3-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	100
į	I-30	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	117
	I-31	4-Cl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	120
30	1-32	4-CN-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	115
	I-33	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	145
	I-34	4-OCH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	СН3	121
	I-35	Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	129
35	I-36	3-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	75
	1-37	2-OH-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	Ō1
	I-38	4-Br-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	128
	I-39	2-OH, 5-Cl-Phenyl	CF ₃	CF ₃	70
40	I-40	3-Pyridyl	CF ₃	CF ₃	128
40	I-41	4-Br-Phenyl	CF ₃	CF ₃	139
	I-42	4-Pyridyl	CF ₃	CF ₃	160
	I-43	6-CH ₃ -Pyridyl-2	CF ₃	CF ₃	95
	I-44	2-OH-Phenyl	CF ₃	iPr	Öl
45	I-45	4-Br-Phenyl	CF ₃	iPr	94
	I-46	1-Naphtyl	CF ₃	CH ₃	156

30

	Nr.	В	R1	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])
l	I-47	2,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	153
_	I-48	2,5-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	124
5	I-49	2-C1-Phenyl	CF ₃	CH ₃	100
1	I-50	2-F, 6-NH ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	97
ı	I-51	2-CH ₃ -Pyridyl-3	CF ₃	CH ₃	116
ľ	I-52	2-OH, 5-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	140
10	I-53	2-OH-Naphtyl	CF ₃	CH ₃	209
	I-54	2-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	150
	I-55	3,5-(CF ₃) ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	100
	I-56	3,4,5-(OCH ₃) ₃ - Phenyl	CF ₃	CH ₃	121
15	I-57	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	107
	I-58	3,5-(OH) ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	75
i	I-59	3-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	61-67
	1-60	3-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	Ö1
20	I-61	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	58
	1-62	3-NH ₂ , 4-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	123
	1-63	3-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	82
	1-64	3-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	Ö1
25	I-65	3-Pyridyl	CF ₃	CH ₃	68
	I-66	4-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	116
	I-67	4-CF ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	56
	I-68	4-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	95
30	I-69	4-CN-Phenyl	CF ₃	CH ₃	134
	I-70	4-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	63
	I-71	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	89
	I-72	4-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	110
25	I-73	4-OH-Phenyl	CF ₃	CH ₃	120
35	I-74	4-OCH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	Ŏ1
	I-75	4-Phenyl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	146
	I-76	4-Pyridyl	CF ₃	CH ₃	103
40	I-77	4-tertButyl- Phenyl	CF ₃	CH₃	96
	I-78	6-Cl-Pyridyl -2	CF ₃	CH ₃	Ö1
	I-79	6-CH ₃ -Pyridyl-2	CH ₃	CF ₃	90
	I-80	Phenyl	CF ₃	CH ₃	65
45	1-81	2-OH-Phenyl	CF ₃	tertButyl	123
45	I-82	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	tertButyl	86
	I-83	2-NH ₂ -Phenyl	CH ₃	CH ₃	122-128

	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])	
	I-84	2-OH, 4-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	130	
	I-85	2-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	Õ1	
5	I-86	3,4,5-(OCH ₃) ₃ - Phenyl	СН3	CH ₃	Õ1	
	I-87	3-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	97	
	I-88	3-CH ₃ -Phenyl	CH ₃	CH ₃	Öl	
10	I-89	3-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	Ö1	
	I-90	4-Br-Phenyl	CH ₃	CH ₃	102	
	I-91	4-Cl-Phenyl	CH ₃	CH ₃	76	
	1-92	4-CN-Phenyl	CH ₃	CH ₃	124	
15	I-93	4-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	145	
13	I-94	4-Cl-Phenyl	Phenyl	COOCH ₃	147-154	
	I-95	4-NO ₂ -Phenyl	Phenyl	COOCH3	163-171	
	I-96	4-Br-Phenyl	Phenyl	CH ₃	162	
	I-97	Phenyl	Phenyl	CH ₃	87-93	
20	1-98	Phenyl	tertButyl	iso-Propyl	66-74	
	I-99	Phenyl	tertButyl	n-Butyl	73-80	
	I-100	Phenyl	tertButyl	tertButyl	62-68	
	I-101	4-C1-Phenyl	3-Pyridyl	CF ₃	Öl	
25	I-102	3-NO ₂ -Phenyl	4-Cl-Phenyl	C ₂ H ₅	Ö1	
	I-103	2-CH ₃ -Phenyl	4-Cl-Phenyl	СH ₃	Ö1	
	I-104	4-Cl-Phenyl	4-Pyridyl	CF ₃	Ö1	
	I-105	3-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	Ö1	
30	I-106	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	103	
30	I-107	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	90	
	I-108	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	99	
	I-109	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	90	
	I-110	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	Öl	
35	I-111	Phenyl	C ₂ F ₅	CF ₃	70	
	I-112	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	132	
;	I-113	4-NO ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	78	
	I-114	4-CF ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	139	
40	I-115	4-Phenyl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃ .	195	
	I-116	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	128	
	I-117	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	136	
	I-118	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	91	
45	1-119	4-CN-Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	125	
	I-120	4-OH-Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	130	
	I-121	Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	92	

	32					
	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])	
	I-122	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	tertButyl	142	
	I-123	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	2-Thienyl	Ö1	
5	I-124	4-C1-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	129	
	I-125	4-CN-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	123	
	I-126	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	178	
	I-127	4-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	130	
10	I-128	4-OH-Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	111	
	I-129	Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	103	
	I-130	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	Ö1	
	1-131	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CF ₃	Öl	
15	I-132	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	158	
	I-133	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF	tertButyl	146	
	I-134	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Furyl	Öl	
	I-135	4-Cl-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	119	
	I-136	4-CN-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	133	
20	I-137	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Furyl	94	
	I-138	4-OH-Phenyl	CF ₃	2-Furyl	239	
	I-139	4-Cl-Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	160	
	I-140	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	2-Thienyl	Ŏ1	
25	I-141	Phenyl	CF ₃	3-Pyridyl	Ŏ1	
	I-142	3-C1-Phenyl	CF ₃	4-C1-Phenyl	Ô1	
	I-143	2-OH-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Öl	
	I-144	4-OH-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1	
30	I-145	4-Cl-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	86	
	I-146	3-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ö1	
	I-147	4-CN-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	101	
	I-148	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	84	
35	I-149	4-Br-Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	104	
	I-150	Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	Ô1	
	I-151	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	C ₂ H ₅	85	
	I-152	4-C1-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	92	
40	I-153	4-CN-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	182	
40	I-154	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	89	
•	I-155	4-OH-Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	103	
	I-156	Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	48	
	I-157	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	i-C ₃ H ₇	87	
45	1-158	3-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	81	
	I-159	4-CN-Phenyl	CF ₃	tertButyl	150	

~	~

	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])
5	I-160	4-C1-Phenyl	CF ₃	CF ₃ tertButyl	
	I-161	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	tertButyl	86
	I-162	4-OH-Phenyl	CF ₃	tertButyl	205
	I-163	Phenyl	CF ₃	CF ₃ tertButyl	
	I-164	4-OH-Phenyl	CH ₃	CH ₃	145
	I-165	4-Phenyl-Phenyl	tBu	CO ₂ CH ₃	Ö1

Tabelle II

15

IB.1'

	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])
20	II-1	Phenyl	CF ₃	CH ₃	88
	II-2	4-CH ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	104
	II-3	4-CH ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	106
	II-4	4-Cl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	115
25	II-5	4-Br-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	134
	II-6	4-NO ₂ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	155
	II-7	4-I-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	149
	II-8	4-Phenyl-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	131
30	II-9	4-CH ₃ O-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	Ö1
30	II-10	4-CF ₃ -Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	131
	II-11	3-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	78
	II-12	4-F-Phenyl	C ₂ F ₅	CH ₃	120
	II-13	Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	120
35	II-14	4-CH ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	105
	II-15	4-Br-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	127
	II-16	4-NO ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	135
	II-17	4-I-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	137
40	II-18	3,4-Cl ₂ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	213
	II-19	4-Phenyl-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	138
	II-20	4-CH ₃ O-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	116
	II-21	4-CF ₃ -Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	129
45	II-22	3-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	104
-	II-23	4-F-Phenyl	C ₃ F ₇	CH ₃	100
	II-24	4-Cl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	132

	Nr.	В	R ¹	R ⁴	phys. Daten (Fp.[°C])
	II-25	4-Br-Phenyl	CF ₃	CH ₃	157
ا ۔	11-26	4-NO ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	161
5	II-27	4-I-Phenyl	CF ₃	CH ₃	134
	II-28	4-Phenyl-Phenyl	CF ₃	CH ₃	144
	II-29	3,4-Cl ₂ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	203
į	II-30	4-CH ₃ O-Phenyl	CF ₃	CH ₃	110
0	II-31	4-CF ₃ -Phenyl	CF ₃	CH ₃	167
	II-32	3-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	104
	II-33	4-F-Phenyl	CF ₃	CH ₃	143

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

15

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion 20 in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Phytophthora infestans an Tomaten

- 30 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von Phytoph-
- 35 thora infestans infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18oC aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

40

100 % befallen waren.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-1 bis
I-4, I-6, I-7, I-9 bis I-11, I-13 bis I-16, I-26 bis I-35, I-53,
I-59, I-60, I-63, I-68, I-72, I-74, I-94, I-95, I-97, I-112,
I-113, I-117, I-124, I-127, I-134, I-164 und II-13 behandelten
45 Pflanzen bis zu 20 % Befall, während unbehandelten Pflanzen zu

35

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % 5 Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnäße besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von Plasmopara viticola inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-3, I-4,
20 I-10, I-11, I-27, I-34, I-35, I-46, I-47, I-53, I-54, I-73,
I-112, I-113, I-114, I-116, I-117, I-124 und I-127 behandelten
Pflanzen nicht über 30 % Befall, während unbehandelten Pflanzen
zu 90 % befallen waren.

25 Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikablättern

Paprikasāmlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wäßrigen 30 Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von Botrytis einerea, die 1,7 x 106 Sporen/ml in einer 2 %igen wäßrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefall auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

40 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-11, I-13, I-24, I-26, I-29, I-30, I-45, I-47, I-57 bis I-61, I-63, I-64, I-68, I-70, I-71, I-74, I-80, I-94, I-112, I-114, I-127 und II-13 behandelten Pflanzen maximal 20 % Befall, während unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

WU 00/20399 PC1/EP99/0/125

36

Patentansprüche

1. Verwendung von 5-Hydroxypyrazolinen der Formel I

BAN^NR³

I

- in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:
 - B ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;
 - A C=O, C=S oder SO₂;

15

5

- R¹ C_2-C_{10} -Alkyl, C_1-C_{10} -Halogenalkyl, C_3-C_{10} -Alkenyl, C_3-C_{10} -Halogenalkenyl, C_3-C_{10} -Alkinyl oder C_3-C_{10} -Halogenalkinyl,
- ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, ggf. subst. C_3 - C_{10} -Cycloalkinyl, oder

ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf.
subst. Hetaryl;

25

- R² Wasserstoff;
- R3 Wasserstoff, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkinyl, wobei
 R' unabhāngig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl
- 35 oder R² und R³ gemeinsam eine Gruppe

bedeutet;

- =O, =S oder =N-O-R⁵, wobei
- wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder C_3 - C_6 -Halogenalkinyl bedeutet;

40

- R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, COOR', Hetaryl oder Heterocyclyl;
- zur Bekämpfung von Schadpilzen.

45

2. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IA gemäß Anspruch 1,

37

5

10

in der im Fall a:

Nitro, Cyano, N(R')₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₂-C₄-Halogenalkenyl;

oder R2 und R3 gemeinsam eine Gruppe

=0, =S oder =N-O-R5, bedeutet,

 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl;

und B, R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, oder

im Fall b:

25 B ggf. subst. Naphthyl, ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Hetaryl oder substituiertes Phenyl, und

R3 Wasserstoff,

30 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeutet;

wobei R⁴ nicht für Methyl steht, wenn R¹ Methyl, tert. Butyl oder Phenyl und die Gruppe B Phenyl bedeutet, welches durch 3-Brom, 4-Halogen, 4-Methyl, 4-Methoxy, 4-Nitro, 4-Dimethylamino oder 4-Fluor-3-Methyl substituiert ist, und

wobei \mathbb{R}^4 nicht für Ethyl steht, wenn sowohl die Gruppe B und \mathbb{R}^1 4-Fluorphenyl bedeutet, oder

40

35

im Fall c:

- B unsubstituiertes Phenyl,
- 45 R1 ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Heterocyclyl oder ggf. subst. Hetaryl,

38

ggf. subst. $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$, ggf. subst. $C_3-C_{10}-Cycloal-kenyl$, ggf. subst. $C_3-C_{10}-Cycloalkinyl$,

ggf. subst. n-Propyl, ggf. subst. $C_4-C_{10}-Alkyl$, $CHCl_2$, CH_2Cl , CCl_3 , CHF_2 , CF_2H , CF_2Cl , $CFCl_2$, $C_2-C_{10}-Halogenalkyl$, ggf. subst. $C_3-C_{10}-Alkenyl$, $C_3-C_{10}-Halogenalkenyl$, ggf. subst. $C_3-C_{10}-Alkinyl$ oder $C_3-C_{10}-Halogenalkinyl$;

R² Wasserstoff;

10

5

R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Amino, Methylamino, Dimethylamino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Halogenalkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl oder C_2 - C_4 -Halogenalkinyl,

15

oder \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^3 gemeinsam eine Gruppe

=0, =S oder $=N-O-R^5$, und

20 R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, $N(R')_2$, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Heterocyclyl bedeuten;

wobei R^1 nicht für tert. Butyl steht, wenn R^4 CF_2H bedeutet und R^4 nicht für Methyl steht, wenn R^1 Phenyl bedeutet.

25

3. 5-Hydroxypyrazoline der Formel IB gemäß Anspruch 1,

30

in der

A' C=S oder SO₂ bedeuten.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazin der Formel II,

40

in der B die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat,

45 mit einem Diketon der Formel III,

- in der die Substituenten die in Anspruch 2 gegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, mit Lawesson-Reagenz umsetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' SO₂ bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylhydrazine der Formel IV,

20 in der B die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Diketonen der Formel III,

25

in der die Substituenten die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, umsetzt.

- Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der A C=O bedeutet, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB gemäß Anspruch 3, in der A' C=S bedeutet.
- Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend
 einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.
 - Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

40

45

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.